



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 296 376 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
26.03.2003 Patentblatt 2003/13

(51) Int Cl.7: H01L 25/13, H01L 33/00

(21) Anmeldenummer: 02015875.4

(22) Anmeldetag: 16.07.2002

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 25.09.2001 DE 10147040

(71) Anmelder: Patent-Treuhand-Gesellschaft für
elektrische Glühlampen mbH
81543 München (DE)

(72) Erfinder:
• Ellens, Andries, Dr.
2561 SL Den Haag (NL)
• Fries, Torsten, Dr.
86391 Stadtbergen (DE)
• Fiedler, Tim
48429 Rheine (DE)
• Huber, Günter
86529 Schobenhausen (DE)

(54) Beleuchtungseinheit mit mindestens einer LED als Lichtquelle

(57) Beleuchtungseinheit mit mindestens einer LED als Lichtquelle, wobei die LED primäre Strahlung im Bereich 300 bis 570 nm emittiert, wobei diese Strahlung teilweise oder vollständig in längerwellige Strahlung konvertiert wird durch Leuchtstoffe, die der primären

Strahlung der LED ausgesetzt sind, wobei die Konversion zumindest unter Zuhilfenahme eines nitridhaltigen Leuchtstoffes erfolgt, der mit einer Wellenlänge der Peakingmission bei 430 bis 670 nm emittiert und der aus der Klasse der Ce- oder Eu-aktivierten Nitride, Oxynitride oder Sialone stammt.

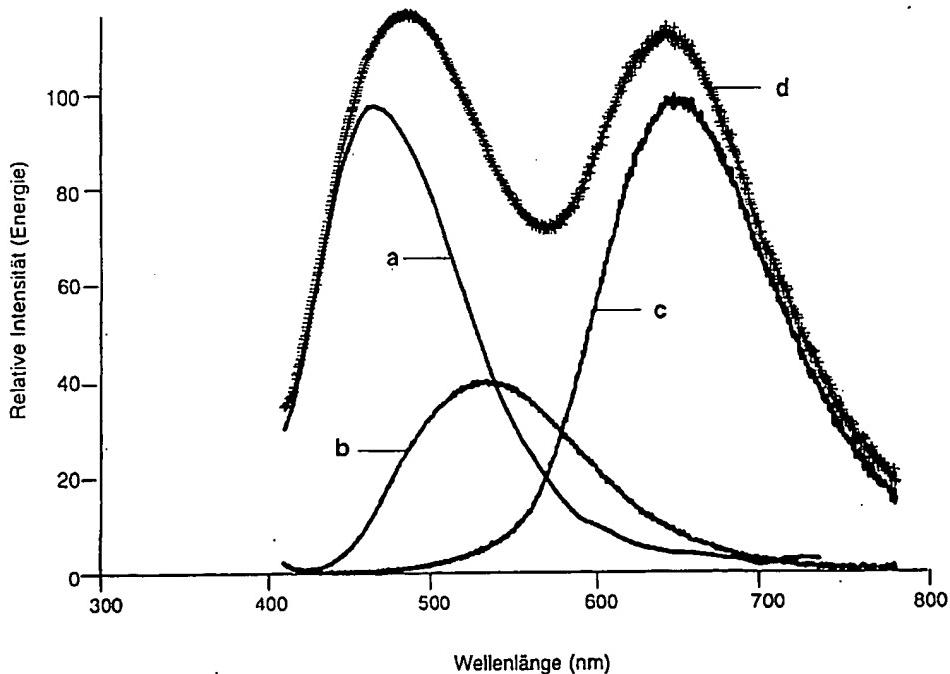


FIG. 5

Beschreibung**Technisches Gebiet**

- 5 [0001] Die Erfindung geht aus von einer Beleuchtungseinheit mit mindestens einer LED als Lichtquelle gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Es handelt sich dabei insbesondere um eine im Sichtbaren oder Weiß emittierende LED auf Basis einer primär UV oder blau emittierenden LED.

Stand der Technik

- 10 [0002] Eine Beleuchtungseinheit, die beispielsweise weißes Licht abgibt, wird derzeit vorwiegend durch die Kombination einer im Blauen bei etwa 460 nm emittierenden Ga(In)N-LED und eines gelb emittierenden YAG:Ce³⁺-Leuchts-
stoff realisiert (US 5 998 925 und EP 862 794). Dabei werden für eine gute Farbwiedergabe oft zwei verschiedene
15 Gelb-Leuchtsstoffe verwendet wie in WO-A 01/08453 beschrieben. Problematisch dabei ist, dass die beiden Leuchts-
stoffe oft unterschiedliches Temperaturverhalten zeigen, auch wenn ihre Struktur ähnlich ist. Ein bekanntes Beispiel
ist der im Gelben lumineszierende Ce-dotierte Y-Granat (YAG:Ce) und der im Vergleich dazu längerwellig lumineszie-
rende (Y,Gd)-Granat. Dies führt zu Farbortschwankungen und Änderungen der Farbwiedergabe bei unterschiedlichen
Betriebstemperaturen.
- 20 [0003] Aus der Veröffentlichung "On new rare-earth doped M-Si-Al-O-N materials" von van Krevel, TU Eindhoven
2000, ISBN 90-386-2711-4, Kapitel 11, sind mehrere Klassen von Leuchtsstoffmaterialien bekannt, die die Struktur von
Nitriden oder Oxynitriden aufweisen oder die in Abkürzung ihrer Zusammensetzung als Sialone (insbesondere α -Sia-
lone) bezeichnet werden. Mittels Dotierung mit Eu²⁺, Tb oder Ce wird eine Emission in einem breiten optischen Spek-
tralbereich erzielt bei Anregung mit 365 nm oder 254 nm.

Darstellung der Erfindung

- 25 [0004] Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Beleuchtungseinheit mit mindestens einer LED als Lichtquelle
gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 bereitzustellen, die sich durch hohe Konstanz bei wechselnden Betriebstem-
peraturen auszeichnet. Eine weitere Aufgabe ist, eine Beleuchtungseinheit bereitzustellen, die weiß emittiert und ins-
30 besondere eine hohe Farbwiedergabe und hohe Ausbeute besitzt.
- [0005] Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Besonders vorteilhafte
Ausgestaltungen finden sich in den abhängigen Ansprüchen.
- [0006] Erfindungsgemäß wird als Leuchtsstoff für die LEDs ein Leuchtsstoff aus einer von mehreren nitridbasierten
Leuchtsstoffklassen verwendet.
- 35 [0007] Es handelt sich dabei um bestimmte Klassen von Nitriden und deren Derivaten Oxynitride und Sialone. Der
aus einem Kation M und einem Siliziumnitrid oder einem Derivat eines Nitrids abgeleitete Leuchtsstoff emittiert bei einer
Wellenlänge der Peakemission von 430 bis 670 nm, wobei das Kation teilweise ersetzt ist durch einen Dotierstoff D,
nämlich Eu²⁺ oder Ce³⁺, wobei als Kation M zumindest eines der zweiwertigen Metalle Ba, Ca, Sr und/oder zumindest
eines der dreiwertigen Metalle Lu, La, Gd, Y verwendet wird, wobei der Leuchtsstoff aus einer der folgenden Klassen
40 stammt:

Nitride der Struktur MSi₃N₅, M₂Si₄N₇, M₄Si₆N₁₁ und M₉Si₁₁N₂₃;
Oxynitride der Struktur M₁₆Si₁₅O₆N₃₂;
Sialone der Struktur MSiAl₂O₃N₂, M₁₃Si₁₈Al₁₂O₁₈N₃₆, MSi₅Al₂ON₉ und M₃Si₅Al₁ON₁₀.

- 45 [0008] Besonders bevorzugt sind folgende spezielle Leuchtsstoffe:
1. M'M"Si₄N₇:D
wobei
50 M'=Sr oder Ba jeweils alleine oder in Kombination, insbesondere ist M' teilweise (bis zu 20 mol-%) ersetzt durch
Ca; M' ist ein zweiwertiges Ion.
M"= Lu alleine oder in Kombination mit Gd u/o La; M" ist ein dreiwertiges Ion.
Ein konkretes Beispiel ist SrLuSi₄N₇:Eu²⁺.
2. M'M"Si₆N₁₁:D
wobei M' = BaxSr_{3-x}, bevorzugt x = 1,5 ; M' ist zweiwertig;
wobei M"= Lu alleine oder in Kombination mit Gd u/o La u/o Y; M" ist dreiwertig;
Zu einem gewissen Teil können die Ba²⁺ und Sr²⁺ Mengen noch variieren (der Wert für x kann zwischen 1,3 und

EP 1 296 376 A2

1,7 schwanken) und teilweise (bis zu 20 mol-% der Gesamtmenge M') ersetzt werden durch Ca²⁺. Ein konkretes Beispiel ist BaLuSi₆N₁₁:Eu.

3. M''3Si₆N₁₁:D

Wobei M''= La alleine oder in Kombination mit Gd u/o Y u/o Lu; M'' ist ein dreiwertiges Ion.

Bevorzugt ist D=Ce³⁺.

Ein konkretes Beispiel ist La₃Si₆N₁₁:Ce.

4. M'2M''7Si₁₁N₂₃:D

Wobei M'=Ba alleine oder in Kombination mit Sr (bis zu 50 mol-%)

M''= La alleine oder in Kombination mit Gd u/o Lu;

Ein konkretes Beispiel ist Ba₂La₇Si₁₁N₂₃:Eu

5. M''Si₃N₅:D

Wobei M''= La alleine oder in Kombination mit Gd u/o Lu;

Wobei D = Ce.

Ein konkretes Beispiel ist LaSi₃N₅:Ce.

Des weiteren handelt sich dabei um bestimmte Klassen von Oxynitriden, nämlich diejenigen des Typs M''16Si₁₅O₆N₃₂:D. diese verwenden als dreiwertiges Kation M'' zumindest eines der Metalle La, Gd, Lu oder Y.

Das Kation ist teilweise ersetzt durch einen Dotierstoff D, nämlich Eu²⁺ oder Ce³⁺. Besonders bevorzugt sind folgende spezielle Leuchtstoffe:

6. M''16Si₁₅O₆N₃₂:Ce

wobei M''= La alleine oder in Kombination mit Gd u/o Lu;

ein konkretes Beispiel ist La₁₆Si₁₅O₆N₃₂:Ce.

Des weiteren handelt sich dabei um bestimmte Klassen von Sialonen, also diejenigen des Typs MSiAlON:D. Diese verwenden als zwei- oder dreiwertiges Kation M'' zumindest eines der Metalle Ba, Sr, Ca, La, Gd, Lu oder Y. Das Kation ist teilweise ersetzt durch einen Dotierstoff D, nämlich Eu²⁺ oder Ce³⁺. Besonders bevorzugt sind folgende spezielle Leuchtstoffe:

7. M'SiAl₂O₃N₂:D

wobei M'=Sr alleine oder in Kombination mit Ba u/o Ca²⁺; der Anteil des Ba kann dabei bis zu 50 mol-% betragen, der des Ca bis zu 20 mol-%.

Ein konkretes Beispiel ist SrSiAl₂O₃N₂:Eu.

8. M'3M''10Si₁₈Al₁₂O₁₈N₃₆:D

wobei M'=Sr alleine oder in Kombination mit Ba u/o Ca; der Anteil des Ba kann dabei bis zu 50 mol-% betragen, der des Ca bis zu 20 mol-%;

wobei M''= La alleine oder in Kombination mit Gd u/o Lu;

bevorzugt ist M'=Sr²⁺ bzw. M''=La³⁺;

ein konkretes Beispiel ist Sr₃La₁₀Si₁₈Al₁₂O₁₈N₃₆:Eu.

9. M''Si₅Al₂ON₉:Ce³⁺

Wobei M''= La alleine oder in Kombination mit Gd u/o Lu;

Ein konkretes Beispiel ist LaAl₂Si₅ON₉:Ce..

10. M''3Si₅AlON₁₀:Ce³⁺

Wobei M''= La alleine oder in Kombination mit Gd u/o Lu;

Bevorzugt ist M''=La³⁺.

Ein konkretes Beispiel ist La₃Si₅AlON₁₀:Ce.

[0009] Der Anteil des Dotierstoffs (also der Eu- bzw. Ce-Anteil), der einen Teil des Kations M ersetzt, sollte bei 0,5 bis 15 %, bevorzugt 1 bis 10 %, des M-Kations liegen, wodurch eine genaue Wahl der Emissionswellenlänge getroffen werden kann und die Lichtausbeute optimiert werden kann. Ein steigender Dotierstoff-Gehalt bewirkt im allgemeinen eine Verschiebung der Peakemission zu längeren Wellenlängen hin. Überraschend hat sich herausgestellt, dass auch eine wechselnde Konzentration des Kations M die Wellenlänge der Peakemission verschiebt. Bei niedriger Konzentration des M-Kations kann man eine gute Absorption durch den Dotierstoff dadurch erhalten, dass man seinen Anteil bei 5 bis 10 mol-% des M-Kations wählt.

- [0010] Diese neuen optisch aktiven Materialien können als Pigmente mit Tageslichtfluoreszenz, insbesondere auch als Leuchtstoffe, zusammengefasst werden. Damit ist gemeint, dass das Material entweder anwendbar ist als Pigment oder als lichtkonvertierendes System für Anwendungen wie Displays, Lampen oder LEDs, oder auch für beide Zwecke geeignet ist.
- 5 [0011] Ein weiterer vielversprechender Vertreter dieser Klasse der Eu-aktivierten Sialone ist ein α -Sialon, das der Formel $M_{p/2}Si_{12-p-q}Al_{p+q}O_qN_{16-q}:Eu^{2+}$ gehorcht, mit $M = Ca$ einzeln oder in Kombination mit mindestens einem der Metalle Sr oder Mg, mit $q = 0$ bis 2,5 und $p = 0,5$ bis 3, im folgenden als GO-Sialon bezeichnet.
- 10 [0012] Diese neuen optisch aktiven Materialien sind bevorzugt dotiert mit (oder sie enthalten) $M2+ = Eu^{2+}$ oder $M3+ = Ce^{3+}$. Im Falle einer Ce- Dotierung kann außerdem eine geringfügige Kodotierung (bis zu 30 mol-% des Ce) mit Pr^{3+} oder Tb^{3+} erfolgen. Im Falle einer Dotierung mit Eu kann eine Kodotierung (bis zum Vierfachen des Eu) mit Mn^{2+} erfolgen. Bei diesen Kombinationen ist ein Transfer von Energie von der Erstdotierung auf die Kodotierung möglich.
- 15 [0013] Mit Bezug auf die Anwendung als Konversionsmittel für Strahlungsquellen mit einer Primärstrahlung zwischen 300 und 570 nm sind insbesondere optisch aktive Materialien mit Eu- Dotierung bevorzugt.
- 20 [0014] Die neuen optisch aktiven Materialien sind alle sehr robust, sowie thermisch und chemisch stabil, weil ihr Grundgerüst auf Tetraedern basiert, entweder vom Typ Si-(O,N) oder Al-(O,N). Hierbei bedeutet der Begriff Si-(O,N)- bzw. Al-(O,N)-Tetraeder: zum einen eine der Gruppen SiN_4 , $SiON_3$, SiO_2N_2 oder SiO_3N und zum andern eine der Gruppen AlN_4 , $AlON_3$, AlO_2N_2 oder AlO_3N . Bevorzugt sind die Materialien, deren Grundgerüst Si- und/oder Al- Tetraeder mit mindestens 2 oder mehr Nitrid (N_3^-) Liganden enthält. Generell wurde festgestellt, dass sich die Absorption von optisch aktiven Ionen D (unabhängig davon, ob sie zwei- oder dreiwertig sind), die breitbandig absorbieren, mit steigendem N-Anteil in den Tetraedern langwellig verschiebt.
- 25 [0015] Die Absorption von zweiwertigen Aktivatoren D^{2+} , bevorzugt Eu^{2+} in Alleinstellung, kann, abhängig von dem Nitrid-Anteil in den Tetraedern, im Prinzip vom UV bis hin ins Orange-Rote (bis etwa 590 nm) verschoben werden. Die Absorption von dreiwertigen Aktivatoren D^{3+} , bevorzugt Ce^{3+} in Alleinstellung, kann, abhängig von dem Nitrid-Anteil in den Tetraedern, im Prinzip vom UV bis ins Blau-grüne (bis etwa 495 nm) verschoben werden. Weitere Faktoren, die die Lage des Absorptionsmaximums beeinflussen, sind die Koordination und die spezifische Gitterstelle, an der sich das Aktivatorion befindet.
- 30 [0016] Die bevorzugten Gitterplätze für D^{2+} sind $M' = Sr^{2+}$ und Ca^{2+} , aber auch Ba^{2+} ist geeignet. Bevorzugt sind Koordinationszahlen von 6 bis 9 in bezug auf diese zweiwertigen Kationen. Je niedriger die Koordinationszahl ist, desto langwelliger ist die Absorption. Die Koordinationszahl hängt vom betrachteten Volumen ab, d.h. je größer man das Volumen wählt, desto höher wird die Koordination. Beispielsweise wird in $SrSiAl_2O_3N_2$ das Ion Sr^{2+} von Liganden in Gestalt der Anionen N_3^- und O^{2-} koordiniert. Im einzelnen handelt es sich um sechs Liganden miteinem Abstand zu Sr^{2+} von 2.04-2.95 Å und des weiteren noch um zwei zusätzliche Liganden mit einem Abstand von etwa 3.04 Å und schließlich auch noch um einen Liganden mit einem Abstand von 3.18 Å. Somit ist abhängig vom betrachteten Volumen die Koordinationszahl entweder 6, 8 oder 9.
- 35 [0017] In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die bevorzugten maximalen Abstände der koordinierten Ionen dargestellt, wobei jeweils der Mittelwert der Abstände aller in der Koordination berücksichtigten nächstliegenden Ionen genommen ist. Dies gilt im Falle ausschließlich zweiwertiger Kationen M' oder zumindest überwiegend (mehr als 80 % Anteil) zweiwertiger Kationen M' . Beispielsweise lässt sich aus der Tabelle 1 folgendes ablesen: ein Eu^{2+} Ion, z.B. auf einer Ba^{2+} -Stelle in einem Gitter, sollte 7 Liganden mit durchschnittlichem Abstand von höchstens 3.015 Å haben, oder es sollte 8 Liganden mit durchschnittlichem Abstand von höchstens 3.02 Å haben. Jeweils eine dieser Bedingungen, insbesondere diejenige für die geringste Ligandenanzahl, sollte erfüllt sein um die gewünschten guten Eigenschaften des Pigments zu erreichen. Die Ionen Ba^{2+} und Sr^{2+} sind so groß dass sie in der Regel immer mindestens sechs Liganden um sich scharen. Das kleinere Ca^{2+} kommt teilweise bereits mit fünf Liganden aus. Im Falle von Mischverbindungen der drei Kationen M' gilt die Bedingung des überwiegend vorhandenen Kations.
- 40

Tabelle 1:

gemittelte bevorzugte maximale Abstände (in Å) zwischen zweiwertigem Ion und Liganden in Abhängigkeit von der Anzahl der Liganden					
$M' \text{Ion}$	Ligandenanzahl				
	5	6	7	8	9
Ba^{2+}		2.95	3.015	3.02	3.03
Sr^{2+}		2.8	2.9	3.015	3.02
Ca^{2+}	2.62	2.65	2.7		

[0018] Für optische Anwendungen, bei denen $D^{2+} = Eu^{2+}$, und wobei das optisch aktive Material Licht mit Wellen-

EP 1 296 376 A2

längen zwischen 300-570 nm teilweise oder vollständig in sichtbares Licht umwandeln soll, sind die bevorzugten Ionen Sr²⁺ und Ca²⁺. Die bevorzugt einzuhaltende Bedingung hinsichtlich der Koordinationssphäre ist für Sr²⁺ diejenige für die Ligandenanzahl 6 oder 7. Für Ca²⁺ ist die bevorzugt einzuhaltende Bedingung hinsichtlich der Koordinations- sphäre diejenige der Ligandenanzahl 5 oder 6.

5 [0019] Verbindungen, die mindestens einer der Bedingungen der Tab. 1 entsprechen, haben eine hohe Absorption mit einem Maximum zwischen 300 und 570 nm, und konvertieren effizient.

[0020] Es handelt sich dabei insbesondere um Verbindungen der Klasse 7 ($M'SiAl_2O_3N_2:D$) und der α -Sialone ge- mäß der DE-Anmeldung Az 101 33 352.8. In Tab. 2 sind einige Beispiele genannt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Tab. 2:

Abstände A1 bis A7 (in Å) des ersten bis siebten nächstliegenden Liganden sowie daraus berechneter Mittelwert Mw5 bis Mw7 der Abstände der ersten fünf bis sieben Liganden, bezogen auf das Ca- bzw. Sr-Ion, für verschiedene Verbindungen

Verbindung	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	Mw5	Mw6	Mw7
Ca _{0,88} Si ₁₀ Al ₂ N _{15,3} O _{0,7} :Eu ²⁺	2,602	2,602	2,602	2,631	2,694	2,695	2,695	2,626	2,638	2,646
Sr _{0,88} Al ₂ O ₃ N ₂ :Eu ²⁺	2,504	2,666	2,731	2,763	2,874	2,947	3,042	2,708	2,748	2,790
Ca _{1,5} Al ₃ SigN ₁₆ :Eu ²⁺	2,60	2,60	2,60	2,62	2,69	2,69	2,69	2,62	2,63	2,64

- [0021] Solche Verbindungen sind thermisch und chemisch stabil. Für Anwendungen, in denen diese optisch aktiven Materialien dispergiert werden müssen (beispielsweise im Gleßharz einer LED), ist ein weiterer Vorteil dieser Materialien, dass sie stoßfest sind und beim Mahlprozess in Mühlen kaum oder überhaupt nicht beschädigt werden. Derartige Beschädigungen der Körner durch den Mahlvorgang mindern bei anderen Leuchtstoffen die Effizienz.
- 5 [0022] Durch Materialdesign können so gezielt Leuchtstoffe auf Si/Al-N-Basis geschaffen werden, die eine spezifische Emission in einem weiten Bereich zwischen blau und tiefrot zeigen.
- [0023] Ein besonderer Vorteil dieser nitridbasierten Systeme ist, dass es damit möglich wird, mehrere Si/Al-N-basierten Leuchtstoffe zusammen zu verwenden, die sich physikalisch ähnlich verhalten, um beispielsweise eine weiße LED zu realisieren. Eine ähnliche Überlegung gilt auch im Hinblick auf die primäre Lichtquelle, die sehr häufig ebenfalls 10 nitridbasiert ist, da es sich dabei in der Regel um auf InN, GaN und AlN basierte Halbleiterelemente handelt. Die erfindungsgemäßen Si/Al-N-basierten Leuchtstoffe können hier besonders gut direkt aufgetragen werden.
- 15 [0024] Besondere Vorteile dieser Leuchtstoffe in Verbindung mit einer LED-basierten Beleuchtungseinheit sind hohe Effizienz, überragende Temperaturstabilität (keine Empfindlichkeit gegen Änderungen der Betriebstemperatur) und eine überraschend hohe Löscharkeit der Lumineszenz sowie die damit erzielbare hohe Farbwiedergabe, insbesondere bei Kombination mit mindestens einem weiteren Leuchtstoff.
- 20 [0025] Ein weiterer Vorteil dieser Leuchtstoffklasse ist, dass bereits das Ausgangsmaterial (insbesondere Si_3N_4) in feinstdisperser Form vorliegt. Damit ist ein Mahlen des Leuchtstoffs häufig nicht notwendig. Dagegen müssen konventionelle Leuchtstoffe wie YAG:Ce, die ebenfalls durch Festkörpersynthese hergestellt werden, gemahlen werden, damit sie im Gleßharz dispergiert bleiben und nicht auf den Boden absinken. Dieser Mahlvorgang führt häufig zu Effizienzverlusten. Diese Leuchtstoffe müssen daher nicht mehr gemahlen werden, wodurch ein Arbeitsgang gespart wird und keine Effizienzverluste auftreten. Typische mittlere Korngrößen des Leuchtstoffpulvers liegen bei 0,5 bis 5 μm .
- 25 [0026] Neben der Erzeugung einer farbigen Lichtquelle durch Anregung mittels UV-Strahlung einer LED bietet vor allem die Erzeugung von weißem Licht mit Hilfe dieser Leuchtstoffe Vorteile. Dies geschieht bei einer UV-emittierenden LED als primäre Lichtquelle unter Verwendung mindestens dreier Leuchtstoffe, bei einer blau emittierenden LED als primärer Lichtquelle unter Verwendung von wenigstens zwei Leuchtstoffen.
- [0027] Weißes Licht mit guter Farbwiedergabe wird insbesondere erzeugt durch die Kombination einer UV-LED (z. B. Primäremission bei 300 bis 470 nm) mit zwei bis drei Leuchtstoffen, von denen mindestens einer ein erfindungsgemäßer nitridhaltiger Leuchtstoff ist.
- 30 [0028] Die großen Vorteile nitridhaltiger Leuchtstoffe sind ihre ausgeprägte Stabilität gegenüber heißen Säuren, Laugen und auch ihre thermische und mechanische Stabilität.

Figuren

- [0029] Im folgenden soll die Erfindung anhand mehrerer Ausführungsbeispiele näher erläutert werden. Es zeigen:

- 35 Figur 1 ein Halbleiterbauelement, das als Lichtquelle (LED) für weißes Licht dient mit (Figur 1a) und ohne (Figur 1b) Gleßharz;
- Figur 2 eine Beleuchtungseinheit mit Leuchtstoffen gemäß der vorliegenden Erfindung;
- 40 Figur 3 bis 4 das Emissionsspektrum und Reflexionsspektrum von verschiedenen nitridhaltigen Leuchtstoffen gemäß der vorliegenden Erfindung;
- Figur 5 das Emissionsspektrum einer LED mit drei nitridhaltigen Leuchtstoffen gemäß der vorliegenden Erfindung.

Beschreibung der Zeichnungen

- 45 [0030] Für den Einsatz in einer weißen LED zusammen mit einem InGaN-Chip wird beispielsweise ein Aufbau ähnlich wie in US 5 998 925 beschrieben verwendet. Der Aufbau einer derartigen Lichtquelle für weißes Licht ist in Figur 1a explizit gezeigt. Die Lichtquelle ist ein Halbleiterbauelement (Chip 1) des Typs InGaN mit einer Peak-Emissionswellenlänge von 400 nm mit einem ersten und zweiten elektrischen Anschluss 2,3, das in ein lichtundurchlässiges Grundgehäuse 8 im Bereich einer Ausnehmung 9 eingebettet ist. Einer der Anschlüsse 3 ist über einen Bonddraht 4 mit dem Chip 1 verbunden. Die Ausnehmung hat eine Wand 7, die als Reflektor für die blaue Primärstrahlung des Chips 1 dient. Die Ausnehmung 9 ist mit einer Vergussmasse 5 gefüllt, die als Hauptbestandteile ein Silikongießharz (oder auch Epoxidgießharz) (80 bis 90 Gew.-%) und Leuchtstoffpigmente 6 (weniger als 15 Gew.-%) enthält. Weitere geringe Anteile entfallen u.a. auf Methylether und Aerosil. Die Leuchtstoffpigmente sind eine Mischung aus zwei (oder auch 50 mehr) nitridhaltigen Pigmenten, die rot und grün emittieren.
- 55 [0031] In Fig. 1b ist ein Ausführungsbeispiel eines Halbleiterbauelements 10 gezeigt, bei dem die Umwandlung in weißes Licht mittels Konversionsschichten 16 erfolgt, die direkt auf den einzelnen Chip aufgebracht sind, ähnlich wie in US 5 813 752 beschrieben. Auf einem Substrat 11 sitzt eine Kontaktsschicht 12, ein Spiegel 13, eine LED 14, ein

Filter 15, sowie eine durch die Primärstrahlung anregbare Leuchtstoffsschicht 16 zur Konversion in sichtbare langwellige Strahlung. Diese Baueinheit ist von einer Kunststofflinse 17 umgeben. Von den beiden ohmschen Kontakten ist nur der obere Kontakt 18 dargestellt.

[0032] In Figur 2 ist ein Ausschnitt aus einer Flächenleuchte 20 als Beleuchtungseinheit gezeigt. Sie besteht aus einem gemeinsamen Träger 21, auf den ein quaderförmiges äußeres Gehäuse 22 aufgeklebt ist. Seine Oberseite ist mit einer gemeinsamen Abdeckung 23 versehen. Das quaderförmige Gehäuse besitzt Aussparungen, in denen einzelne Halbleiter-Bauelemente 24 untergebracht sind. Sie sind UVemittierende Leuchtdioden mit einer Peakemission von 360 nm. Die Umwandlung in weißes Licht erfolgt mittels Konversionsschichten 25, die auf allen der UV-Strahlung zugänglichen Flächen angebracht sind. Dazu zählen die innen liegenden Oberflächen der Seitenwände des Gehäuses, der Abdeckung und des Bodenteils. Die Konversionsschichten 25 bestehen aus drei Leuchtstoffen, die im roten, grünen und blauen Spektralbereich emittieren unter Benutzung der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe.

[0033] Einige erfindungsgemäße Leuchtstoffe sind in Tab. 3 zusammengefasst. Es handelt sich um Sialone und Nitride verschiedener Koordinationszahl.

[0034] Tab. 4 zeigt den typischen Lumineszenzbereich (in nm) verschiedener nitridhaltiger Leuchtstoffe, die im einzelnen aufgelistet sind. Diese Leuchtstoffe decken ein weites Spektrum von Blau bis Rot ab.

[0035] Fig. 3 und 4 zeigt die Emission und das Reflexionsverhalten verschiedener nitridhaltiger Leuchtstoffe als Funktion der Wellenlänge.

[0036] Im einzelnen zeigt Figur 3a das Emissionsspektrum des Sialons SrSiAl₂O₃N₂:Ce³⁺ (4 %) (d.h. 4 mol-% Anteil des Ce am Kation Sr) (Versuchsnummer TF23A/01) bei Anregung durch 390 nm. Das Maximum liegt im Blauen bei 466 nm, die mittlere Wellenlänge bei 493 nm. Die Reflexion (Figur 3b) beträgt bei 400 nm etwa R₄₀₀ = 60% und bei 370 nm etwa R₃₇₀ = 37 %.

[0037] Die Synthese des Sialons TF23A/01 wird im folgenden beispielhaft genauer beschrieben.

[0038] Das Leuchtstoffpulver wird durch eine Hochtemperatur-Festkörperreaktion hergestellt. Dazu werden beispielsweise die hochreinen Ausgangsmaterialien SrCO₃, AlN und Si₃N₄ zusammengemischt mit einem Mol-Verhältnis von 1:2:1. Die Korngröße des Si₃N₄ liegt bei d₅₀ = 1,6 µm mit d₁₀ = 0,4 und d₉₀ = 3,9 µm. Eine kleine Menge CeO₂ wird zum Zwecke der Dotierung hinzugefügt und ersetzt dabei die entsprechende Molmenge SrCO₃.

[0039] Nachdem die einzelnen Komponenten gut vermischt worden sind, wird das Pulver bei ca. 1400 °C für etwa 15h in einer reduzierenden Atmosphäre (N₂/H₂) erhitzt und reagiert so zu der oben angegebenen Verbindung.

[0040] Figur 4 zeigt das Emissionsspektrum (Figur 4a) des Sialons SrSiAl₂O₃N₂:Eu²⁺ (4%) (Versuchsnummer TF31A/01) bei Anregung durch 400 nm. Das Maximum liegt im Grünen bei 534 nm, die mittlere Wellenlänge bei 553 nm. Die Quanteneffizienz QE ist 43%. Die Reflexion (Figur 4b) beträgt bei 400 nm etwa R₄₀₀ = 31% und bei 370 nm etwa R₃₇₀ = 22 %.

[0041] Figur 5 zeigt das Emissionsspektrum einer weißen LED auf Basis einer Primäranregung mittels InGaN-Chip mit einer Peakemission von 360 nm entsprechend dem Ausführungsbeispiel der Fig. 1a unter Verwendung der blau und grün emittierenden Sialone aus Fig. 3 und 4 sowie dem an sich bekannten rot emittierenden Sialon Sr₂Si₅N₈:Eu, siehe WO 01/39574. Bei geeigneter Mischung ergibt sich ein Farbort von x = 0,331, y = 0,330 in unmittelbarer Nähe des Weißpunkts.

[0042] Dies zeigt die besondere Eignung der nitridhaltigen Leuchtstoffe für den Einsatz in Lumineszenzkonversions-LEDs und dabei insbesondere in Leuchtstoff-Mischungen zusammen mit anderen temperaturstabilen Leuchtstoffen.

Tab. 3

Verbindung	QE	R360	R400	Max. Em.	x	y
SrSiAl ₂ O ₃ N ₂ :Ce ³⁺	29	30	60	466	0,182	0,232
SrSiAl ₂ O ₃ N ₂ :Eu ²⁺	51	25	42	497	0,304	0,432
La ₃ Si ₆ N ₁₁ :Ce ³⁺	30	13	39	451	0,157	0,145

Tab. 4

Leuchtstoff	Dot (mol-% des Kations)	Lumineszenzbereich		
SrSiAl ₂ O ₃ N ₂ : Eu ²⁺	2 bis 10	495 bis 515 nm		
CaSiAl ₂ O ₃ N ₂ : Eu ²⁺	2 bis 6	550 bis 570 nm		
SrSiAl ₂ O ₃ N ₂ : Ce ³⁺	2 bis 6	455 bis 480 nm		
SrSiAl ₂ O ₃ N ₂ : Eu ²⁺	1 bis 5	490 bis 510 nm		
CaSi ₆ AlON ₉ :Eu ²⁺	3 bis 6	570 bis 595 nm		
La ₃ Si ₆ N ₁₁ :Ce ³⁺	2 bis 5	435 bis 452 nm		
Sr ₂ Si ₄ AlON ₇ :Eu ²⁺	2 bis 4	625 bis 640 nm		

Patentansprüche

1. Beleuchtungseinheit mit mindestens einer LED als Lichtquelle, wobei die LED primäre Strahlung im Bereich 300 bis 570 nm emittiert, wobei diese Strahlung teilweise oder vollständig in längerwellige Strahlung konvertiert wird durch Leuchtstoffe, die der primären Strahlung der LED ausgesetzt sind, und deren Strukturen auf Nitriden oder deren Derivaten beruht, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Konversion unter Zuhilfenahme zumindest eines Leuchtstoffs erfolgt, der aus einem Kation M und einem Siliziumnitrid oder einem Derivat eines Nitrids abgeleitet ist, der mit einer Wellenlänge der Peakemission bei 430 bis 670 nm emittiert, wobei das Kation teilweise ersetzt ist durch einen Dotierstoff D, nämlich Eu²⁺ oder Ce³⁺, wobei als Kation M zumindest eines der zweiwertigen Metalle Ba, Ca, Sr und/oder eines der dreiwertigen Metalle Lu, La, Gd, Y verwendet wird, wobei der Leuchtstoff aus einer der folgenden Klassen stammt:
- Nitride der Struktur MSi₃N₅, M₂Si₄N₇, M₄Si₆N₁₁ und M₉Si₁₁N₂₃,
Oxynitride der Struktur M₁₆Si₁₅O₆N₃₂
Sialone der Struktur MSiAl₂O₃N₂, M₁₃Si₁₈Al₁₂O₁₈N₃₆, MSi₅Al₂ON₉ und M₃Si₅AlON₁₀.
2. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Anteil des Dotierstoffs bei 0,5 bis 15 mol-% des Kations liegt.
3. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass im Falle einer Dotierung mit Ce³⁺ ein zusätzlicher Dotierstoff, nämlich Pr³⁺ u/o Tb³⁺, verwendet wird, dessen Anteil höchstens 30 mol-% des Anteils von Ce³⁺ ausmacht.
4. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass im Falle einer Dotierung mit Eu²⁺ ein zusätzlicher Dotierstoff, nämlich Mn²⁺, verwendet wird, dessen Anteil höchstens das Vierfache des Anteils von Eu²⁺ ausmacht.
5. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass jedes Eu²⁺-Ion im Leuchtstoff mindestens von zwei oder mehr Nitrid-Liganden koordiniert wird.
6. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass mehrere nitridhaltige Leuchtstoffe zusammen, und insbesondere ausschließlich, verwendet werden, um insbesondere eine weiß emittierende Beleuchtungseinheit zu realisieren.
7. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die erfindungsgemäßen Leuchtstoffe in Silikonharz dispergiert sind oder direkt auf die LED aufgebracht sind.
8. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die LED ein nitridbasiertes Halbleiterbauelement ist.
9. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass zur Erzeugung von weißem Licht die primär emittierte Strahlung im Wellenlängenbereich 360 bis 420 nm liegt, wobei die primär emittierte Strahlung

zumindest drei Leuchtstoffen mit Emissionsmaximum im Blauen (430 bis 470 nm), Grünen (495 bis 540 nm) und Roten (insbesondere 540 bis 620 nm) zur Konversion ausgesetzt ist.

- 5 10. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Erzeugung von weißem Licht die primär emittierte Strahlung im Wellenlängenbereich 420 bis 480 nm liegt, wobei die primär emittierte Strahlung zumindest zwei Leuchtstoffen mit Emissionsmaximum im Grünen (495 bis 540 nm) und Roten (insbesondere 540 bis 620 nm) zur Konversion ausgesetzt ist.
- 10 11. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Erzeugung von farbigem Licht die primär emittierte Strahlung im UV-Wellenlängenbereich von 300 bis 570 nm liegt, wobei die primär emittierte Strahlung einem einzigen Leuchtstoff entsprechend einem der vorherigen Ansprüche ausgesetzt wird.
- 15 12. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der nitridhaltige Leuchtstoff M'M"Si4N7:D ist, wobei M'=Sr oder Ba jeweils alleine oder in Kombination, (insbesondere ist M' bis zu 20 mol-% ersetzt durch Ca);
M"= Lu alleine oder in Kombination mit Gd u/o La.
- 20 13. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der nitridhaltige Leuchtstoff M'M"Si6N11:D ist, wobei M' = BaxSr3-x, mit $1,3 \leq x \leq 1,7$; insbesondere mit geringem Ca-Zusatz; M"= Lu alleine oder in Kombination mit Gd u/o La u/o Y.
- 25 14. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der nitridhaltige Leuchtstoff M'2M"7Si11N23:D ist, wobei M'=Ba alleine oder in Kombination mit Sr (bis zu 50 mol-%) M"= La alleine oder in Kombination mit Gd u/o Lu.
- 30 15. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der nitridhaltige Leuchtstoff M"Si3N5:D ist, wobei M"= La alleine oder in Kombination mit Gd u/o Lu, und wobei D = Ce.
- 35 16. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der nitridhaltige Leuchtstoff M"16Si15O6N32:Ce ist, wobei M"= La alleine oder in Kombination mit Gd u/o Lu.
- 40 17. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der nitridhaltige Leuchtstoff M'SiAl2O3N2:D ist, wobei wobei M'=Sr alleine oder in Kombination mit Ba u/o Ca; insbesondere kann der Anteil des Ba dabei bis zu 50 mol-% betragen, der des Ca bis zu 20 mol-%.
- 45 18. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der nitridhaltige Leuchtstoff M'3M"10Si18Al12O18N36:D ist, wobei wobei M'=Sr alleine oder in Kombination mit Ba u/o Ca; insbesondere kann der Anteil des Ba dabei bis zu 50 mol-% betragen, der des Ca bis zu 20 mol-%; wobei M"= La alleine oder in Kombination mit Gd u/o Lu.
- 50 19. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der nitridhaltige Leuchtstoff M"Si5Al2ON9:Ce3+ ist, wobei wobei M"= La alleine oder in Kombination mit Gd u/o Lu.
- 55 20. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der nitridhaltige Leuchtstoff M"3Si5AlON10:Ce3+ ist, wobei wobei M"= La alleine oder in Kombination mit Gd u/o Lu.
- 55 21. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beleuchtungseinheit eine Lumineszenzkonversions-LED ist, bei der die Leuchtstoffe direkt oder mittelbar in Kontakt mit dem Chip stehen.
- 55 22. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der nitridhaltige Leuchtstoff allein oder überwiegend zweiwertige Kationen des Typs M' enthält, mit Aktivator D2+ dotiert ist und wobei die Abstände zwischen dem Kation und den nächstliegenden Liganden zumindest einer der Bedingungen aus Tab. 1 gehorcht.
- 55 23. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beleuchtungseinheit ein Feld (Array) von LEDs ist.
- 55 24. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** zumindest einer der Leuchtstoffe auf einer vor dem LED-Feld angebrachten optischen Vorrichtung angebracht ist.

EP 1 296 376 A2

25. Pigment mit Tageslichtfluoreszenz, insbesondere Leuchtstoff, dessen Struktur auf Nitriden oder deren Derivaten beruht, **dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung aus einem Kation M und einem Siliziumnitrid oder einem Derivat eines Nitrids abgeleitet ist, wobei das Kation teilweise ersetzt ist durch einen Dotierstoff D, nämlich Eu²⁺ oder Ce³⁺, wobei als Kation M zumindest eines der zweiwertigen Metalle Ba, Ca, Sr und/oder eines der dreiwertigen Metalle Lu, La, Gd, Y verwendet wird, wobei der Leuchtstoff aus einer der folgenden Klassen stammt:**

Nitride der Struktur MSi_3N_5 , $M_2Si_4N_7$, $M_4Si_6N_{11}$ und $M_9Si_{11}N_{23}$,

Oxynitride der Struktur $M_{16}Si_{15}O_6N_{32}$

Sialone der Struktur $MSiAl_2O_3N_2$, $M_{13}Si_{18}Al_{12}O_{18}N_{36}$, $MSi_5Al_2ON_9$ und $M_3Si_5Al_1ON_{10}$.

10

26. Pigment nach Anspruch 25, mit den Eigenschaften entsprechend einem der Ansprüche 2 bis 5.

27. Pigment nach Anspruch 25, mit den Eigenschaften entsprechend einem der Ansprüche 12 bis 20.

15

20

25

30

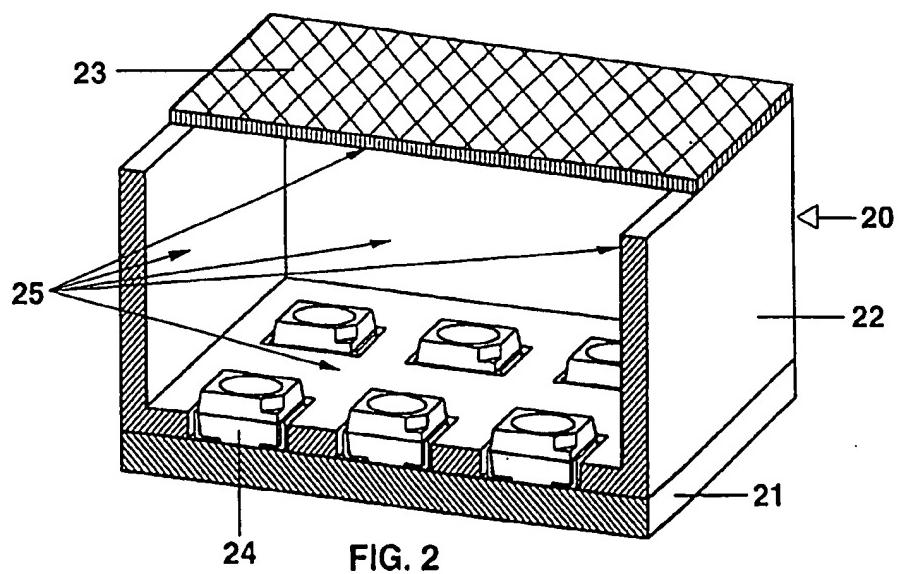
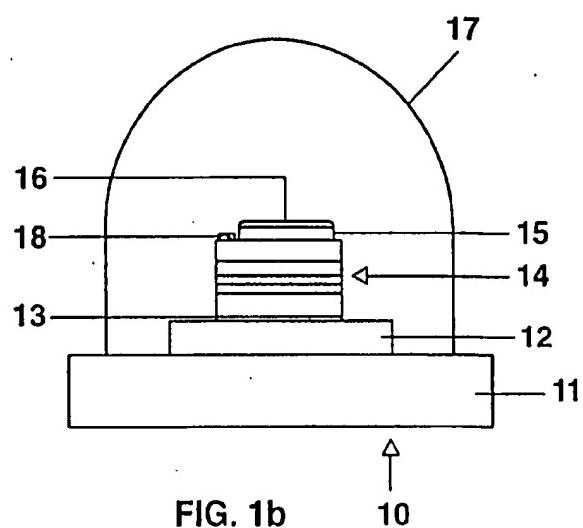
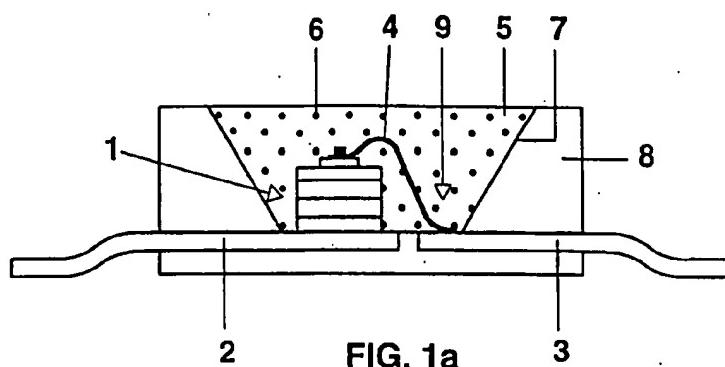
35

40

45

50

55



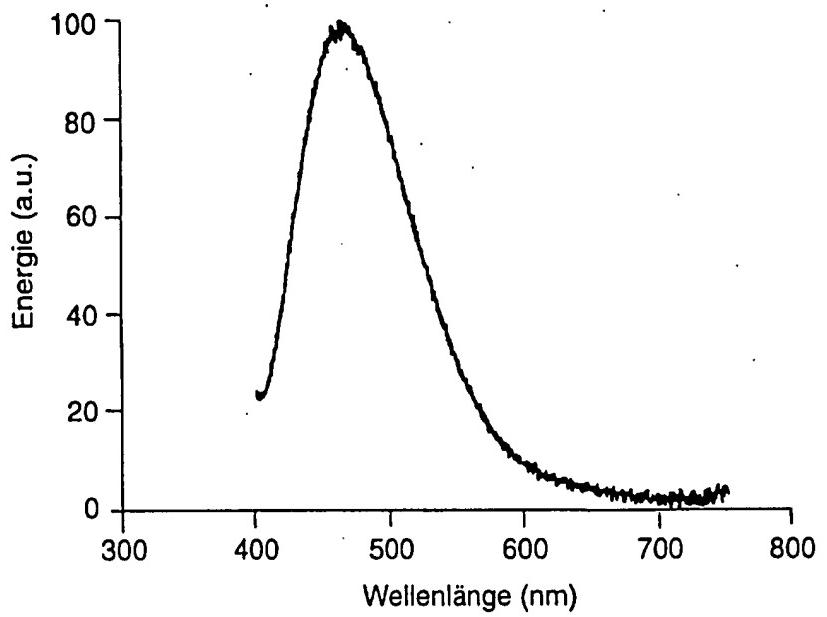


FIG. 3a

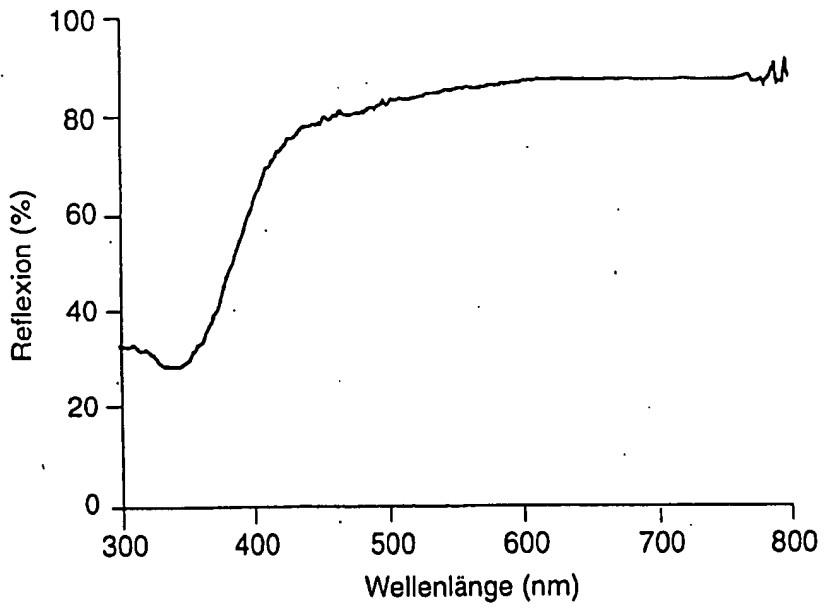


FIG. 3b

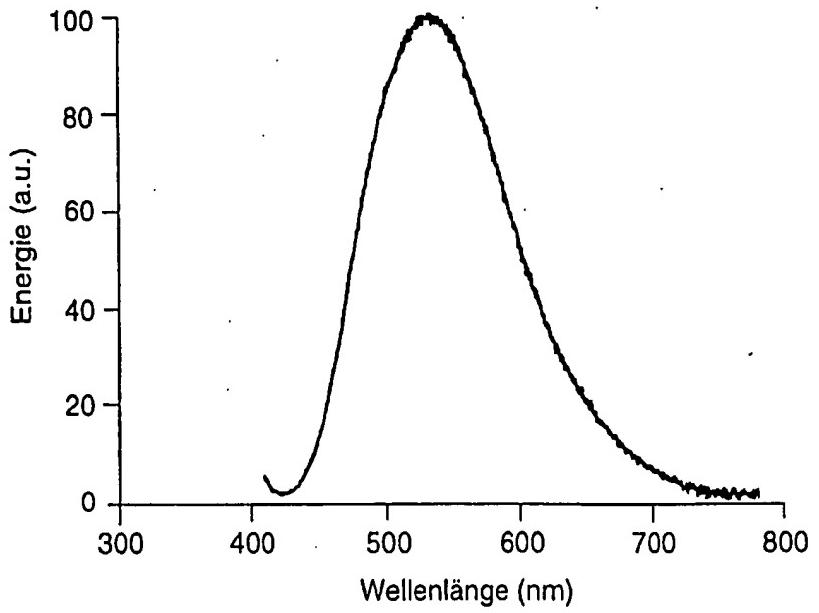


FIG. 4a

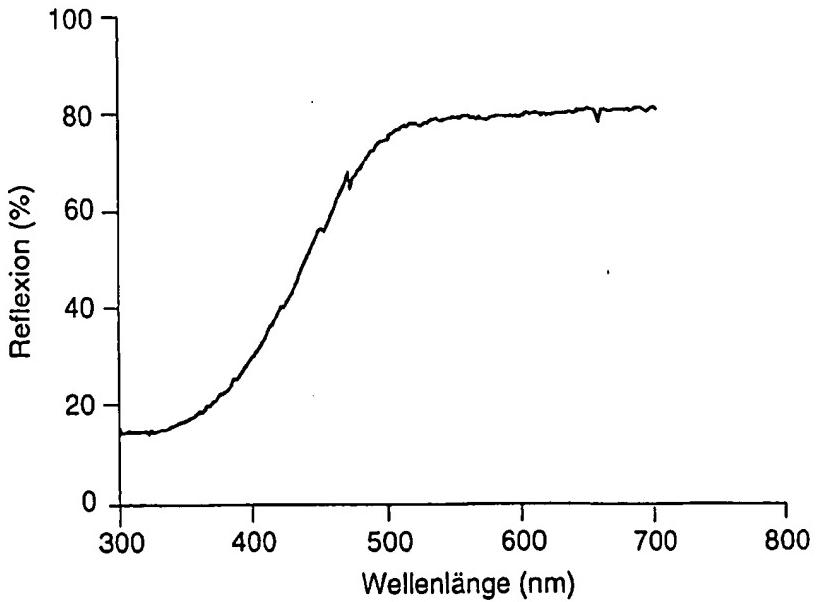


FIG. 4b

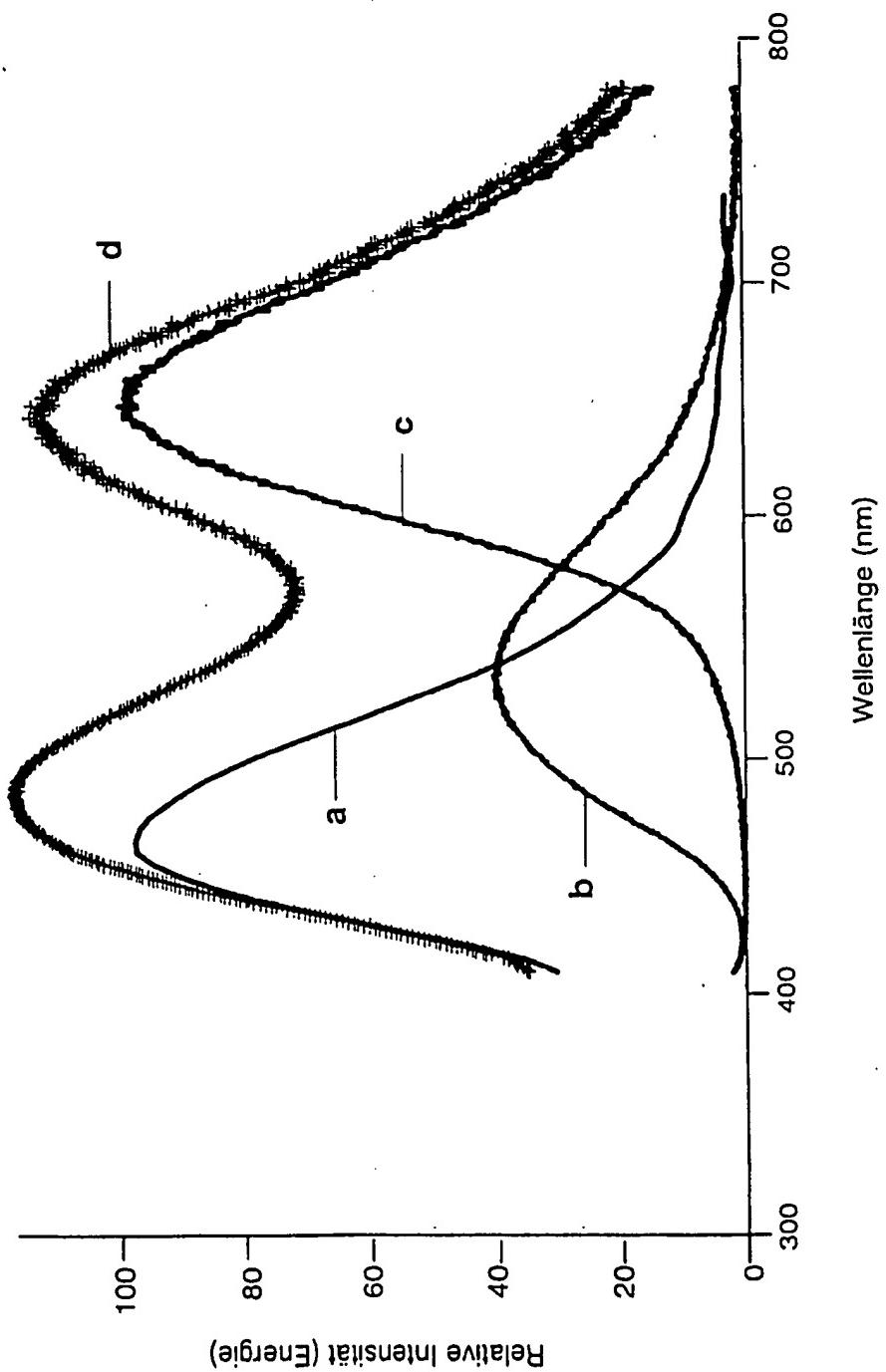


FIG. 5